第 30 卷　第 2 期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 30 No. 2
2016 年 2 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　February 2016

水热和高温烧结对 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶发光性能的影响*

杨流赛　谢爱理　杨勤桃　彭思艳

(上饶师范学院化学化工学院　上饶　334001)

摘 要 通过室温共沉淀制备了 $BiPO_4$ 和 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶, 研究了水热和高温烧结处理对室温合成 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的相结构、形貌以及发光性能的影响。X-射线衍射(XRD)分析显示所有样品均为低温单斜相结构的 $BiPO_4$, 并通过透射电镜(TEM)和红外光谱(FT-IR)进一步观察了纳米晶的形貌变化以及纳米晶表面微结构。荧光测试结果表明, 在370 nm激发下, 光谱显示出 Tb^{3+}离子的特征跃迁, 且以 $^5D_4 \to ^7F_5$ 跃迁发射(544 nm)为主峰。通过进一步优化纳米晶的结晶度、表面吸附水和乙醇等因素对发光性能的影响, 获得了最佳的发光性能。

关键词 无机非金属材料, $BiPO_4$: Tb^{3+}, 水热, 高温烧结, 纳米晶, 荧光性能

分类号 TB34　　　　文章编号　1005-3093(2016)02-0156-05

Influenced of Hydrothermal- and High temperature-Treatment on Luminescence Properties of $BiPO_4$: Tb^{3+} Nanocrystals

YANG Liusai**　XIE Aili　YANG Qintao　PENG Siyan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, China)

*Supported by Youth Foundation of Shangrao Normal University No. 2013QN02 and Innovative Education Program for College Students No. 098006.

Manuscript received July 21, 2015; in revised form August 29, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15270501837, E-mail: yangliusai@126.com

ABSTRACT Nanocrystals of $BiPO_4$ and $BiPO_4$: Tb^{3+} were prepared by a room-temperature co-precipitation method, and then followed by post hydrothermal- and high temperature-treatment. X-ray diffraction (XRD) analyses indicated that all the prepared samples are crystalline as a pure low-temperature monoclinic phase of $BiPO_4$. The spectra of $BiPO_4$: Tb^{3+} powders showed the characteristics of Tb^{3+} emission at 544 nm corresponding to the transition of $^5D_4 \to ^7F_5$ under irradiation of 370 nm light. Finally, the processing parameters were further optimized to acquire the $BiPO_4$: Tb^{3+} to possess proper crystallinity, surface hydration layers and ethanol species, and thereby to get optimal luminescence performance for the $BiPO_4$: Tb^{3+} powders.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, $BiPO_4$: Tb^{3+}, hydrothermal, annealing treatment, nanocrystals, luminescence properties

磷酸铋属于铋系半导体材料, 由于 $BiPO_4$ 结构的基本单元 BiO_8 多面体和 PO_4 四面体连接方式的多样性, 导致其具有丰富的晶相结构, 主要有高温单斜相、低温单斜相以及六方相结构 $BiPO_4$。根据文献[1]的报道, $BiPO_4$ 不同晶相之间可以互相转变。人们在研究其相变过程和相变机理的同时, 也在积极探索其可能具有优异的性能。近年来, 磷酸铋独特的电子结构所带来的优异性质逐渐受到关注, 研究发现磷酸铋光催化剂在紫外光照射下可以降解有机染料[2-4]。PAN 等[5, 6] 和 GAO 等[7]研究表明, 磷酸铋具有光电转换效率高、活性高等优点, 在光催化降解有机物中表现出比 TiO_2 的性能更好。与此同时, 探索磷酸铋其它方面的应用性能, 成为材料实现其多功能化的关键。ZHAO 等[8]重点研究了稀土掺杂 $BiPO_4$ 的发光性能, 其结果表明稀土 Eu^{3+}离子的半径与

* 上饶师范学院校级课题2013QN02和大学生创新教育项目098006资助项目。
2015 年 7 月 21 日收到初稿; 2015 年 8 月 29 日收到修改稿.
本文联系人: 杨流赛
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.415

Bi^{3+}的半径相近, 可以取代Bi^{3+}晶格位置, 实现Eu^{3+}的特征荧光发射, 表明了磷酸铋不仅是优异的光催化剂, 还可以作为一种良好的发光基质材料。WANG 等[9]采用室温共沉淀法制备了六方相$BiPO_4$: Tb^{3+}绿色荧光粉。ZHENG 等[10]通过高温烧结和手工研磨调控了$BiPO_4$晶相结构, 并研究了Eu^{3+}掺杂$BiPO_4$的发光性能。

本文采用室温共沉淀制备了$BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶, 分别研究了水热和高温烧结处理对室温合成$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的相结构、形貌以及表面微结构的影响。同时, 进一步考察了纳米晶的结晶度、表面吸附水和乙醇等因素对发光性能的影响, 获得了最优的发光性能。

1 实验方法

1.1 主要试剂

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$(国药集团, AR), $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(国药集团, 纯度 99.99 %), $NH_4H_2PO_4 \cdot 2H_2O$(国药集团, AR), 无水乙醇(国药集团, AR), 蒸馏水(自制)。

1.2 样品制备

$BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的室温共沉淀合成: 称取 4 mmol 的$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$溶于 50 mL 无水乙醇中, 搅拌 30 min 形成白色乳浊液; 另称量 4 mmol $NH_4H_2PO_4$加入到上述溶液中, 在室温下反应 3 h 得到白色的均匀悬浮液; 采用抽滤实现固液分离, 并用乙醇和蒸馏水先后洗涤, 干燥得白色粉末, 记作 B1 样品。重复上述操作, 制备Tb^{3+}离子掺杂摩尔分数为 7 %的$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶, 命名为 B2 样品。

$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的水热和高温烧结处理: 将室温合成的$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶分为三等份, 一份不做任何处理; 另一份在容积为 100 mL 的反应釜水热反应 180℃下处理 6 h, 干燥后样品记作 B3; 剩下的一份置于程控箱式电阻炉中, 升温速度为 5℃/min, 在 600℃下烧结 2 h 处理, 冷却后得到样品 B4。

1.3 材料的表征

粉末样品的物相结构通过 Rigaku MiniFlex II 粉末衍射仪(XRD)测试, 纳米晶的颗粒大小采用 Scherrer 公式 $D=0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算得到, 其中 λ 为所用的 X 射线波长(0.15418 nm), θ是晶面的衍射角(换成弧度制$\theta\times\pi/360$), β为去除仪器展宽(0.18)的半峰宽(换成弧度制$\beta\times\pi/180$)。样品的微观结构特性如形貌、颗粒大小及其分布、聚集状态采用 JEM-2010 透射电子显微镜进行观察, 加速电压为 200 kV。样品的表面信息采用红外光谱(FT-IR)测试获得, 使用的仪器为 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪。样品制备采用 KBr 为背底, 样品与 KBr 的质量比约为 50∶1, 设置压片机的压力为 15 MPa, 保持时间为 1 min, 压片后进行测试, 其测试参数设置如下: 测试波数范围为 400~4000 cm^{-1}; 分辨率为 4 cm^{-1}。样品的发光性能包括激发光谱以及发射光谱通过荧光分光光度计 Cary Eclipse 进行采集。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 给出$BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的 XRD 谱图, 图中所有的衍射峰均可以指标化为低温单斜相$BiPO_4$ (JCPDS, No. 15-0767, 空间群为 $P2_1/n(14)$)。没有出现杂相如六方相$BiPO_4$的衍射峰, 表明样品均为纯相结构。根据文献报道[11], 在室温条件下, 可以实现Eu^{3+}在$BiPO_4$基质中的有效掺杂, 占据了Bi^{3+}的晶格位置。由于Tb^{3+}与Eu^{3+}同属稀土离子, 物理化学性质相似, 半径相近, 所以Tb^{3+} (离子半径为 0.104 nm)同样取代了晶格中Bi^{3+}(离子半径为 0.117 nm)的位置, 保持低温单斜相$BiPO_4$结构。为了方便描述样品粒径的变化, 以最强衍射峰(120)计算得到的晶粒尺寸为准, 则样品 B1、B2、B3 和 B4 的粒径如表 1, 由 Scherrer 公式计算粒径依次为: 22.8, 16.5, 26.9 和 49.1 nm。从样品 B1 和 B2 的粒径变化可以看出, 掺杂Tb^{3+}离子后, $BiPO_4$纳米晶的粒径由 22.8 nm 减小到 16.5 nm, 可能是由于Tb^{3+}进入$BiPO_4$晶格中引起晶格畸变, 从而抑制晶粒长大。对比样

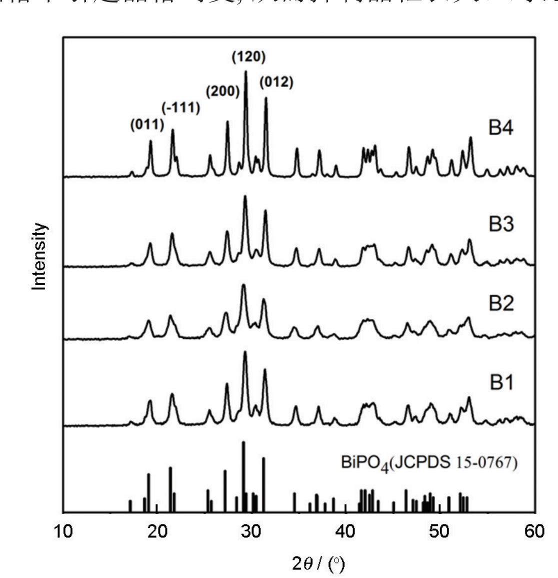


图 1　$BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的 XRD 谱图, 底部竖线为标准 PDF 卡片低温单斜相$BiPO_4$(JCPDS, No. 15-0767)的衍射峰

Fig.1　XRD spectra of $BiPO_4$ and $BiPO_4$: Tb^{3+} nanocrystals. Vertical bars at the bottom denote the standard data for low-temperature monoclinic phase LT-$BiPO_4$ (JCPDS, No. 15-0767)

品B2和B3, 水热180℃下处理6 h后, $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶从16.5 nm长大到26.9 nm, 这是由于多个取向不一致的单晶纳米颗粒, 在水热环境下通过定向附着生长, 使这些小晶粒生长成为一个大颗粒。在600℃下烧结2 h处理得到样品B4, 纳米晶的颗粒尺寸由16.5 nm长大到49.1 nm, 增加了两倍多, 由于室温合成的纳米晶表面结晶性差, 颗粒容易聚集长大。由此可知, 经过水热或烧结处理后, 纳米晶的结晶性提高, 颗粒尺寸明显长大, 与图1观察到衍射峰逐渐增强、半高峰宽逐渐变窄一致。

2.2 TEM分析

为了更加直观地观察合成$BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的形貌和尺寸, 对样品进行了TEM表征, 如图2所示。从图中可以看出, 室温合成的样品B1和B2具有很好的分散性, 没有发现严重的团聚, 并且均为纳米近球形形貌。前驱体B2经过水热处理后得到样品B3, 纳米晶的尺寸明显长大, 为25~45 nm的近球形纳米颗粒, 而且结晶性明显改善。相对于

表1 $BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的晶粒尺寸、形貌和发光相对强度

Table 1 Comparison of luminescence intensity, morphology and crystalsizes of $BiPO_4$ and $BiPO_4$: Tb^{3+}

Samples	Luminescence intensity	Morphology	D_{120} /nm	Crystal size/nm
B1	0	nano particle	22.8	24.1
B2	47.2%	nano particle	16.5	19.8
B3	64.9%	nano particle	26.9	30.6
B4	100%	nano particle	49.1	52.5

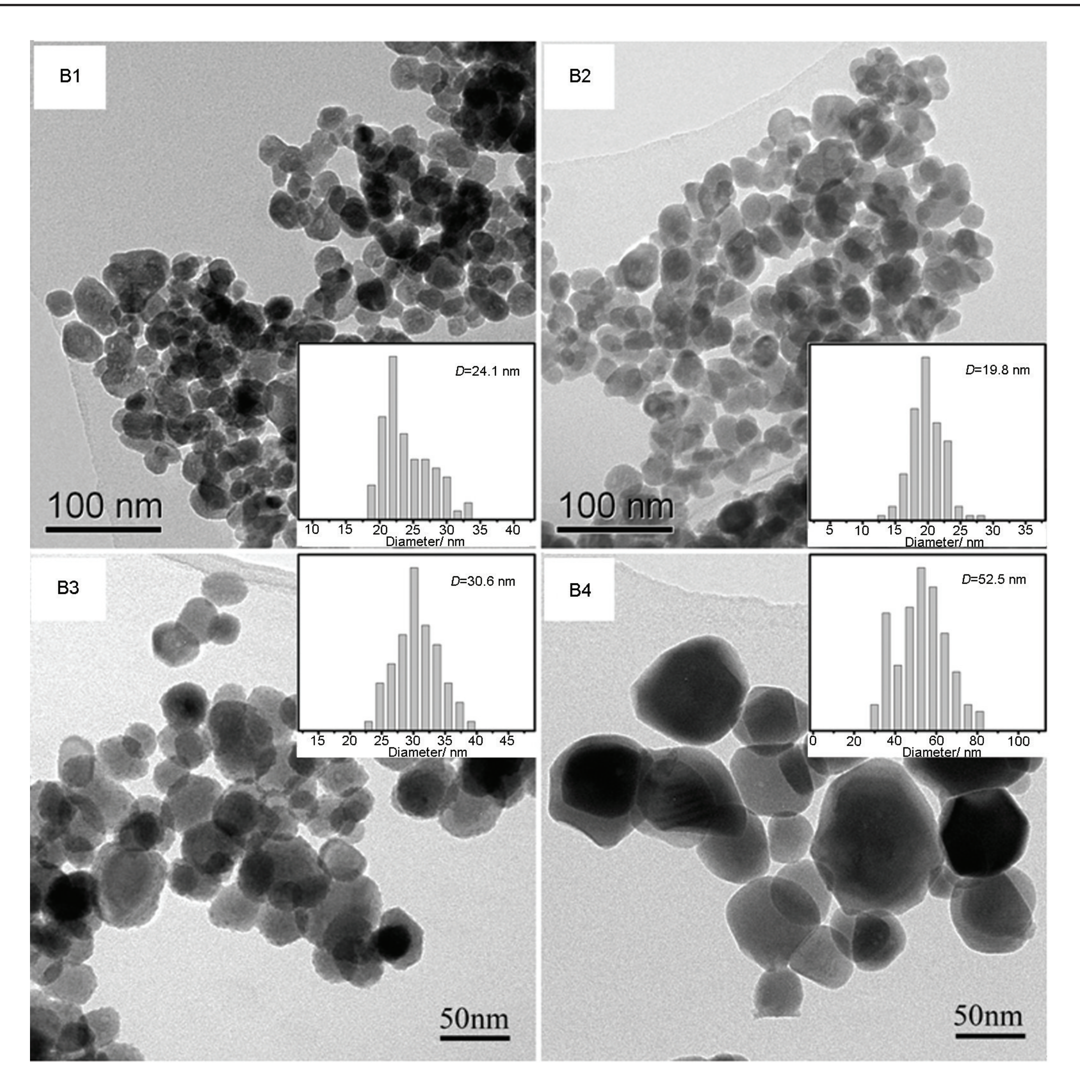


图2 $BiPO_4$和$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的TEM图以及粒径分布图

Fig.2 TEM images and size distributions of $BiPO_4$ and $BiPO_4$: Tb^{3+}nanocrystals

样品B2, 在600℃下烧结2 h处理得到样品B4, 其颗粒形貌边缘变得规则清晰, 分散度明显提高, 颗粒尺寸分布为30 ~ 80 nm范围。通过Nano Measurer软件, 对样品的TEM结果进行分析, 获得其粒径分布图, 如图2所示, 并且平均粒子尺寸列在表1中。发现所得数据与XRD计算得到的结果基本吻合。说明通过这两种方式计算得到的纳米晶尺寸数据是可信的, 同时也表明组成样品的纳米颗粒为一次颗粒, 不是多个颗粒的团聚体。

2.3 FT-IR分析

根据文献报道[12], 在水溶液或者有机溶剂中合成的纳米晶表面容易吸附一些杂质, 比如水分子或有机物质。由于本实验选取乙醇作为反应溶剂制备低温单斜相 $BiPO_4$纳米晶, 所以纳米晶不可避免会吸附一些杂质。图3显示了 $BiPO_4$和 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的红外谱图。对于室温合成 $BiPO_4$: Tb^{3+}的纳米晶, 位于3464和1629 cm^{-1}比较强的吸收振动峰, 分别归属于H-O-H基团的伸缩和弯曲振动[8]。同时, 在1392 cm^{-1}处为表面吸附乙醇分子的 v(H-O-H)弯曲振动[13]。证实 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶表面存在物理吸附水和乙醇。孤立的 PO_4基团具有 T_d对称性, 由于 PO_4基团在低温单斜相 $BiPO_4$中发生扭曲, 使得 PO_4基团的对称性从 T_d降低为 C_1, 所以 PO_4基团的红外振动峰逐渐劈裂, 属于单斜相 $BiPO_4$的典型特征。根据文献[8]报道, 位于1080、1006、956 cm^{-1}吸收带归属于P-O键的非对称伸缩振动, 而位于924 cm^{-1}是对称性伸缩振动; 614、551和528 cm^{-1}对应于(O-P-O)键的弯曲振动峰。由图3可知, 未掺杂 Tb^{3+}室温合成的 $BiPO_4$: 纳米晶, 表面存在吸附水和乙醇。然而当室温合成 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶经过水热处理后样品B3, 表面吸附水的振动峰稍微减弱, 同时, 位于1392 cm^{-1}处的弯曲振动也消失了, 说明表面吸附乙醇分子的含量可以忽略。经600℃退火处理2 h后, $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶表面吸附水和乙醇的红外振动峰消失。样品的红外分析表明, 通过不同方法处理, 可以改变 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的表面微结构。由此可见水热和高温烧结在很大程度上改变了纳米晶的表面微结构。

2.4 发光性能测试

由文献[14, 15]可知, 稀土离子可以通过室温反应掺入到 $BiPO_4$纳米晶格中, 取代 Bi^{3+}的位置, 实现稀土离子的特征荧光发射。图4给出了 $BiPO_4$和 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的激发光谱和发射光谱。以 $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$(544 nm)为检测发射波长, 测试得到的激发谱图如图4(左侧)所示。除了未掺杂 Tb^{3+}离子的 $BiPO_4$纳米晶没有观察到激发跃迁外, 其它样品显示出相似的激发谱图, 在280 ~ 400 nm范围的窄峰是来自于 Tb^{3+}的f-f能量转移跃迁吸收, 位于304、318、340、352、370、377 nm的较窄激发谱带分别归属于 Tb^{3+}的基态 $^7F_6$到多重激发态 $^3H_6$、$^5D_0$、$^5L_7$、$^5L_9$、$^5G_5$和 $^5G_6$的本征跃迁能级[16]。在370 nm激发下的发射光谱如图4(右侧)所示, 未掺杂 Tb^{3+}离子的 $BiPO_4$纳米晶不产生跃迁发射, 可以看出其他掺杂 Tb^{3+}离子纳米晶的发射光谱是相似的, 显示了 Tb^{3+}的特征发射 $^5D_4\rightarrow{}^7F_J$ (J=6-3)跃迁, 依次为488 nm处的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_6$态跃迁, 544 nm处的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$态跃迁, 586 nm和622 nm范围的发射带分别归属于 $^5D_4\rightarrow{}^7F_4$和 $^5D_4\rightarrow{}^7F_3$的能级跃迁。其中, 544 nm处的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$态跃迁最强。荧光光谱测试表明, $BiPO_4$基质本身不发光, 同时, 掺杂稀土 Tb^{3+}离子后, 没有观察到 Bi^{3+}到 Tb^{3+}的能量转移,

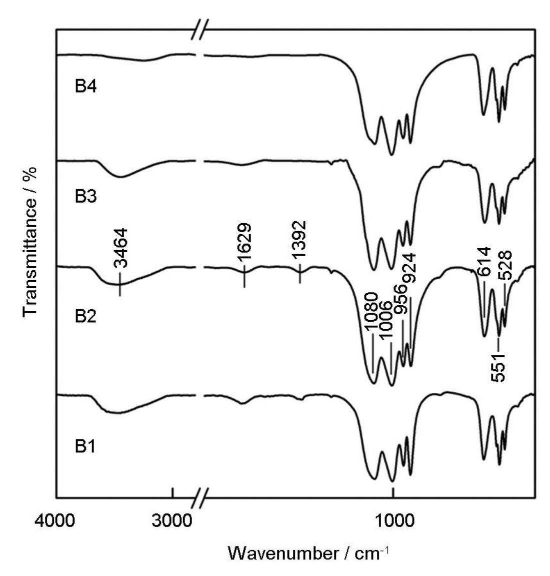


图3 $BiPO_4$和 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectra of $BiPO_4$ and $BiPO_4$: Tb^{3+} nanocrystals

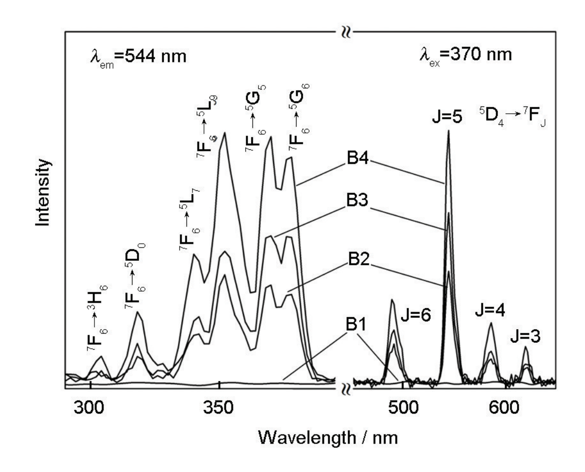
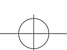


图4 $BiPO_4$和 $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的激发谱图(λ_{em}=544 nm)和发射谱图(λ_{ex}=370 nm)

Fig.4 Photoluminescence excitation (λ_{em}=544 nm) and emission spectra (λ_{ex}=370 nm) of $BiPO_4$ and $BiPO_4$: Tb^{3+} nanocrystals



但通过掺杂稀土Tb^{3+}离子$BiPO_4$可制备绿色荧光粉。如表1所示, 与样品B4的积分强度(100 %)进行对比, 样品B1和B2的发射强度分别为47.2 %和64.9 %。不同后处理方式对$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的发光强度产生影响的原因如下: 其一, 纳米晶的结晶度; 其二, 纳米晶表面吸附杂质对Tb^{3+}离子的荧光淬灭效应。室温合成的$BiPO_4$: Tb^{3+}在水热环境中, 纳米颗粒通过晶格匹配生长进一步长大, 结晶度提高。由图3中观察到样品B3表面吸附水振动峰的减弱以及乙醇分子弯曲振动的消失, 可以证实样品B3纳米晶表面吸附的杂质含量有所降低。同时, $BiPO_4$: Tb^{3+}在高温600℃下烧结2 h处理后, 样品B4颗粒长大伴随着结晶度的提高, 而且高温烧结可以降低纳米晶表面吸附的杂质。由于表面吸附水和乙醇对荧光产生淬灭效应, 所以纳米晶洁净的表面有利于增强荧光性能。同时, 样品结晶度的提高可以改善发光强度。

3 结 论

通过室温共沉淀制备了低温单斜相结构的$BiPO_4$纳米晶, 发现Tb^{3+}离子掺杂效应引起$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶的尺寸减小。通过水热和高温烧结将室温合成的$BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶进行处理, 表明样品的相结构没有发生改变, 但颗粒长大且结晶性提高。荧光测试结果表明, $BiPO_4$: Tb^{3+}纳米晶在370 nm激发下, 可以获得Tb^{3+}的特征发射, 其中以绿色发光为主。进而通过优化纳米晶的结晶性以及去除面吸附水和乙醇, 获得了最佳的发光性能。

参 考 文 献

1 B. Romero, S. Bruque, M. Aranda, Syntheses, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates, Inorg. Chem., **33**(9), 1869(1994)

2 LIU Yanfang, MA Xinguo, YI Xin, ZHU Yongfa, Controllable synthesis and photocatalytic performance of bismuth phosphate nanorods, Acta Phys. Chim. Sin., **28**(3), 654(2012)
(刘艳芳, 马新国, 易 欣, 朱永法, 磷酸铋纳米棒的可控合成及其光催化性能, 物理化学学报, **28**(3), 654(2012))

3 ZHU Yanyan, LIU Yanfang, LV Yanhui, WANG Hua, LING Qiang, ZHU Yongfa, Reflux preparation and photocatalytic performance of bismuth phosphate nanorods, Acta Phys. -Chim. Sin., **29**(3), 576(2013)
(朱艳艳, 刘艳芳, 吕艳辉, 王 华, 凌 强, 朱永法, 回流法可控合成$BiPO_4$纳米棒及其光催化性能, 物理化学学报, **29**(3), 576(2013))

4 XIONG Shiwei, FANG Yanfen, LI Xinyu, LI Ruiping, HUANG Yingping, Synthesis of $BiPO_4$ and its photocatalytic degradation rhodamine B toxic organic pollutants, Environ. Chem., **32**(10), 1856(2013)
(熊世威, 方艳芬, 李新玉, 李瑞萍, 黄应平, $BiPO_4$纳米棒制备及光催化降解罗丹明B, 环境化学, **32**(10), 1856(2013))

5 C. S. Pan, Y. F. Zhu, New type of $BiPO_4$ oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye, Environ. Sci. Technol., **44**(14), 5570(2010)

6 C. S. Pan, Y. F. Zhu, Size-controlled synthesis of $BiPO_4$ nanocrystals for enhanced photocatalytic performance, J. Mater. Chem., **21**(12), 4235(2011)

7 E. P. Gao, W. Z. Wang, Role of graphene on the surface chemical reactions of $BiPO_4$-rGO with low OH-related defects, Nanoscale, **5**(22), 11248(2013)

8 M. L. Zhao, G. S. Li, L. P. Li, L. S. Yang, J. Zheng, Structures and poly- morph- sensitive luminescence properties of $BiPO_4$: Eu^{3+} grown in hydrothermal conditions, Cryst. Growth Des., **12**(8), 3983(2012)

9 WANG Li, SHA Ren, YUAN Guangwei, JIA Qiannan, Co-precipitation synthesis and luminescence properties of $BiPO_4$: Tb^{3+} novel green phosphors, Chinese Rare Earths, **35**(1), 71(2014)
(王 丽, 莎 仁, 苑光伟, 贾倩南, Tb^{3+}掺杂$BiPO_4$基绿色荧光粉的共沉淀法合成及发光性质, 稀土, **35**(1), 71(2014))

10 ZHENG Yunlong, ZHAO Minglei, LI Liping, LI Guangshe, ZHANG Xitian, Chem. J. Chinese Univ., **35**(5), 921(2014)
(郑云龙, 赵明磊, 李莉萍, 李广社, 张喜田, $Bi_{1-x}Eu_xPO_4$纳米荧光粉的制备、晶相调控及发光性能, 高等学校化学学报, **35**(5), 921(2014))

11 C. C. Fu, G. S. Li, M. L. Zhao, L. S. Yang, J. Zheng, L. P. Li, Solvent- driven room- temperature synthesis of nanoparticles $BiPO_4$: Eu^{3+}, Inorg. Chem., **51**(10), 5869(2012)

12 L. S. Yang, G. S. Li, M. L. Zhao, J. Zheng, D. Luo, Y. L. Zheng, L. P. Li, Intrinsic reason for the morphology dependence of luminescent behavior: a case study with $GdVO_4$: Eu^{3+} nanocrystals, Eur. J. Inorg. Chem., **2013**(35), 5999(2013)

13 P. Arunkumar, C. Jayajothi, D. Jeyakumar, N. Lakshminarasimhan, Structure- property relations in hexagonal and monoclinic $BiPO_4$: Eu^{3+} nanoparticles synthesized by polyol- mediated method, RSC Adv., **2**(4), 1477(2012)

14 M. L. Zhao, G. S. Li, J. Zheng, L. P. Li, H. Wang, L. S. Yang, Preparation and polymorph- sensitive luminescence properties of $BiPO_4$: Eu, Part I: room-temperature reaction followed by a heat treatment, Cryst. Eng. Comm., **13**(20), 6251(2011)

15 M. L. Zhao, L. P. Li, J. Zheng, L. S. Yang, G. S. Li, Is $BiPO_4$ a better luminescent host? A case study on doping and annealing effects, Inorg. Chem., **52**(2), 807(2013)

16 R. Y. Yang, C. T. Pan, K. H. Chen, C. Y. Hung, Microstructure, luminescence and thermal stability properties of $NaSrPO_4$: Tb^{3+} phosphors with various doping concentrations prepared using conventional solid-state sintering, Opt. Mater., **35**(12), 2183(2013)